

Spectroscopie vibrationnelle InfraRouge

Exercice N° 1

Le domaine infrarouge est découpé en trois catégories :

- le proche infrarouge qui couvre la zone de 4 000 à 13 000 cm^{-1} ,
- le moyen infrarouge qui couvre la zone de 400 à 4 000 cm^{-1} ,
- l'infrarouge lointain qui couvre la zone de 10 à 400 cm^{-1} .

Déterminer pour chaque zone les valeurs des énergies (en J, eV et kJ/mol), les fréquences et les longueurs d'onde.

Exercice N° 2

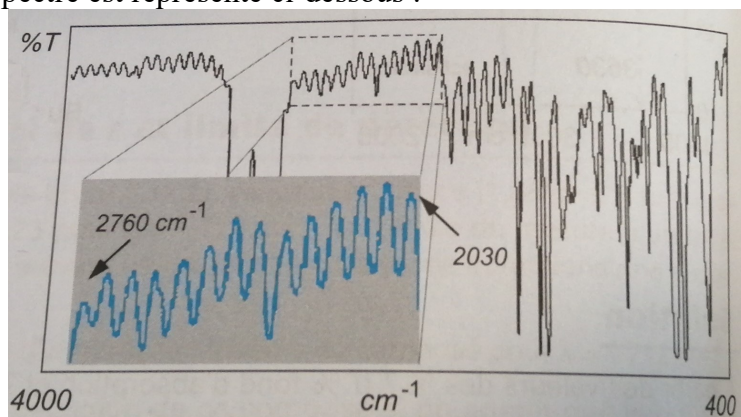
La molécule H^{35}Cl absorbe à 2 990 cm^{-1} . Son énergie de dissociation (chimique) vaut 500 kJ/mol. Que se passe-t-il si cette molécule est soumise à un rayonnement de 254 nm de longueur d'onde ?

Exercice N° 3

Déterminer l'épaisseur d'une cuve (et son incertitude) pour laquelle on observe 10 franges d'interférence entre 1 857,3 et 2 693,7 cm^{-1} .

Exercice N° 4

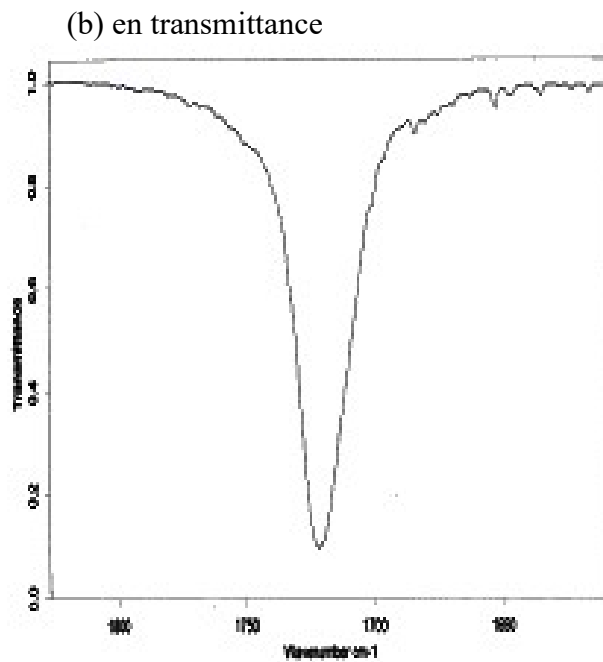
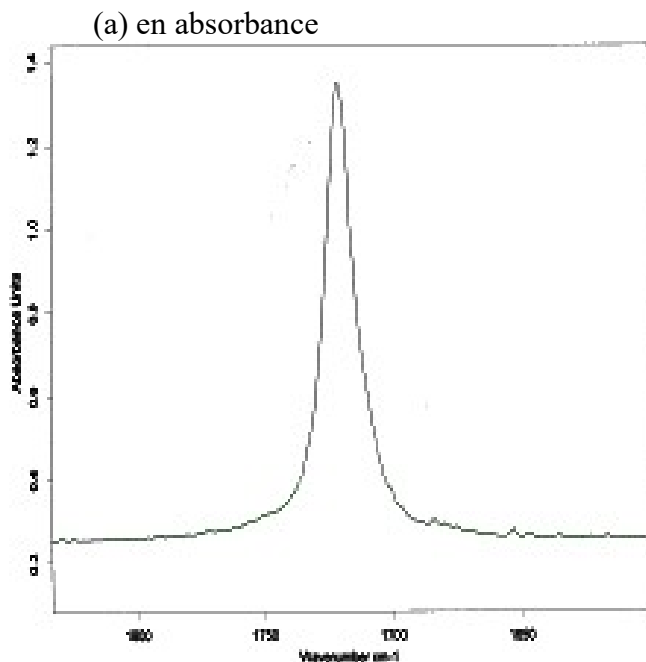
Déterminer l'épaisseur (et son incertitude) d'un film de polystyrène (indice de réfraction moyen du matériau 1,59) dont le spectre est représenté ci-dessous :



Exercice N° 5

A- Expliquer pourquoi sur un spectre en transmittance, les bandes d'absorption sont orientées vers le bas, et vers le haut sur un spectre en absorbance.

B- On donne ci-dessous un extrait du spectre infrarouge (zone du C=O) de la butan-2-one en solution dans CCl_4 à la concentration de 0.011 mol/L. Sachant que le spectre est réalisé dans une cellule en CaF_2 de 130 μm d'épaisseur, calculer l'absorptivité molaire de cette bande lorsque l'on travaille :



Observation et conclusion.

Exercice N° 6

Calculer la constante de force des molécules suivantes qui absorbent au nombre d'onde indiqué. Commenter les variations observées.

molécule	H ₂	Br ₂	HBr	O ₂	CO	N ₂	NO	NaCl
$\bar{\nu}$ (en cm ⁻¹)	4325	323	2650	1580	2170	2360	1904	365

Exercice N° 7

Calculer les constantes de force des molécules diatomiques ci-dessous.

molécule	nombre d'onde en cm ⁻¹	de quel type de vibration s'agit-il ?	masses molaires utilisées (en g/mol)		k en	observation et conclusion
H ¹⁹ F	4138.5		H : 1,00783	F : 18,9984		
D ¹⁹ F	2998.3		D : 2,01410			

On rappelle les constantes universelles : $h = 6,626 \cdot 10^{-34}$ Js, $c = 2,998 \cdot 10^8$ m/s, $N_A = 6,022 \cdot 10^{23}$ mol⁻¹.

En déduire le nombre d'onde de T¹⁹F, sachant que la masse du tritium vaut 3,01605 g/mol.

Exercice N° 8

La molécule ¹²C¹⁶O a un nombre d'onde de vibration égal à 2170,2 cm⁻¹. En déduire celui de ¹²C¹⁷O.

Exercice N° 9

On considère les molécules XI et X'I, où X et X' sont deux isotopes d'un même élément. Les nombres d'onde des vibrations de valence fondamentales de ces deux composés sont respectivement $\bar{\nu} = 2230$ cm⁻¹ et $\bar{\nu}' = 1590$ cm⁻¹. Sachant que les masses atomiques de X et X' sont très petites par rapport à celle de l'iode, déterminer la nature des isotopes X et X'.

Exercice N° 10

Etude des vibrations de H₂Se

1°) Etudier les vibrations de H₂Se dans l'hypothèse d'une structure linéaire (nombre, représentations, noms, dégénérescences, visibilité en IR).

2°) Même question dans l'hypothèse d'une structure coudée.

3°) Le spectre infrarouge de cette molécule présente trois bandes d'absorption situées à 1034,2, 2344,5 et 2357,8 cm^{-1} . En déduire sa structure puis attribuer les vibrations observées. Justifier

Exercice N° 11

La molécule N_2O possède le même nombre d'électrons que CO_2 et présente trois bandes de vibration à 588,8, 1285,0 et 2223,5 cm^{-1} .

1°) Comment peut-on distinguer la structure N-N-O de N-O-N ?

2°) Sachant que ces trois bandes sont permises par les règles de sélection à la fois en infrarouge en en Raman, laquelle de ces deux structures est observée ? Représenter, nommer et attribuer ces modes de vibration. Indiquer leur dégénérescence.

Exercice N° 12

1) Dénombrer et identifier les modes normaux de vibration d'une molécule triatomique linéaire du type CX_2 .

2) Les spectres de vibration infrarouge et Raman de CO_2 et CS_2 présentent les bandes d'absorption suivantes : 397 (IR) ; 657 (R) ; 672 (IR) ; 1351 (R) ; 1523 (IR) ; 2396 (IR) cm^{-1} . Positionner les vibrations annoncées en 1).

3) En déduire la position approximative des élongations de $\text{O}=\text{C}=\text{S}$.

Exercice N° 13

L'acétylène est une molécule linéaire symétrique.

1) Déterminer le nombre de modes fondamentaux de vibration qu'elle possède et les représenter.

2) Indiquer sur ces schémas le vibreur concerné, la nature de la vibration, la dégénérescence et si le mode est actif ou non en infrarouge.

3) Les positionner sachant que, les deux spectres réunis, on observe les modes fondamentaux à 612 (R), 730 (IR), 1974 (R), 3289 (IR) et 3374 (R) cm^{-1} .

Exercice N° 14

1) Déterminer le nombre de modes normaux de vibration du formaldéhyde (H_2CO) et les représenter.

2) Indiquer sur ces schémas le vibreur concerné, la nature de la vibration et la dégénérescence.

3) Toutes ces vibrations sont actives à la fois en infrarouge et en Raman, les positionner sachant que l'on observe en phase gazeuse six bandes d'absorption centrées sur 1169,5, 1247,4, 1500,6, 1746,1, 2766,4 et 2843,4 cm^{-1} .

Exercice N° 15

A- 1) Déterminer le nombre de modes normaux de vibration de CH_2BrCl . Préciser le nombre de modes d'élongation de valence et de déformation angulaire.

2) Cette molécule présente-t-elle des modes dégénérés ?

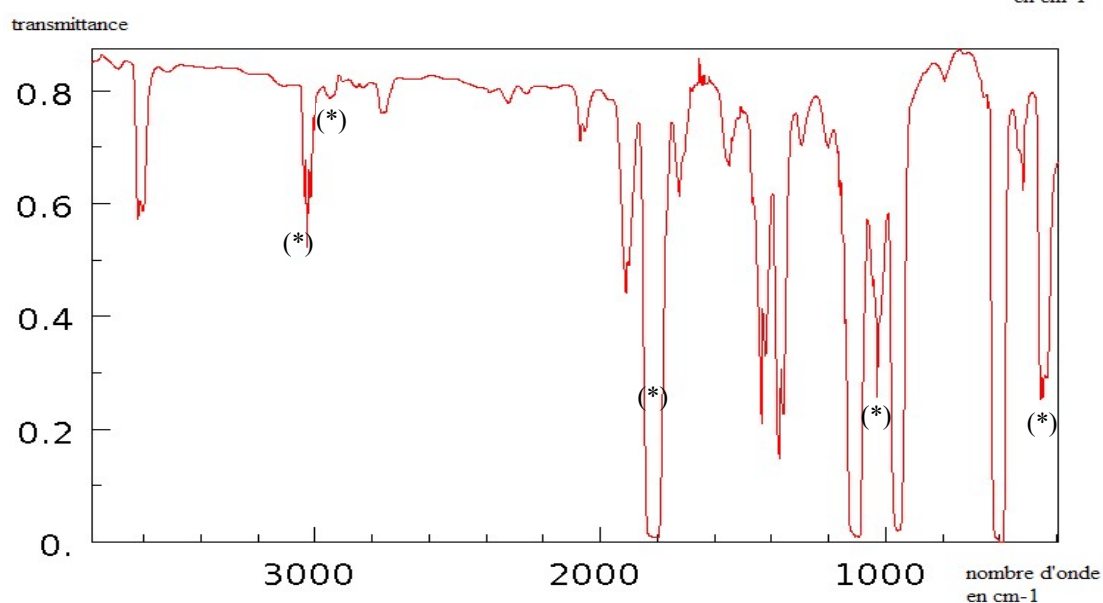
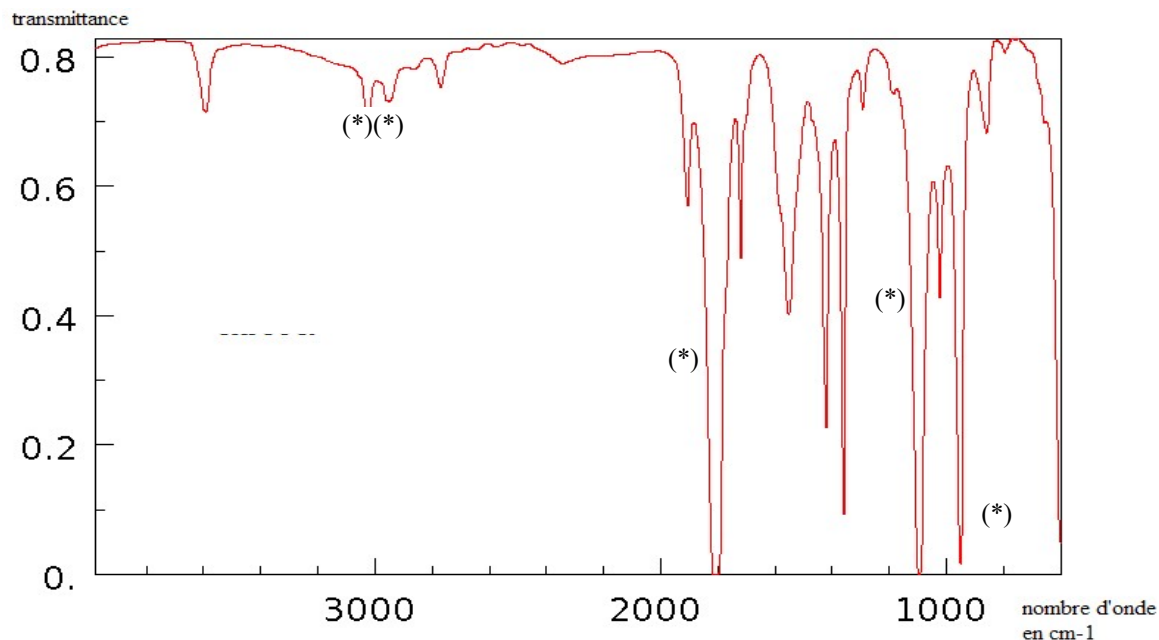
3) Représenter par des schémas clairs les élongations de valence en indiquant leur nom en toutes lettres.

4) Représenter par des schémas clairs les déformations angulaires en indiquant leur nom en toutes lettres.

B- Mêmes questions avec CH_3Cl .

Exercice N° 16

1) Voici deux spectres moyen infrarouge (vapeur et film liquide) du chlorure de l'acide éthanoïque. Les attribuer en justifiant votre choix.



2) Combien de modes normaux de vibration possède ce composé ? Indiquer par des schémas détaillés les modes d'élongation de valence. Les attribuer sachant qu'ils correspondent aux bandes notées (*).

3) Déterminer l'absorptivité molaire de la bande située à 1550 cm^{-1} en supposant la loi de Beer-Lambert suivie, que le film liquide a une épaisseur de $20\text{ }\mu\text{m}$ et sachant que le chlorure de l'acide éthanoïque a une masse molaire de 78.5 g/mol et une densité de 1.104 g/cm^3 .

4) A quoi correspond la bande située vers 3600 cm^{-1} ? Comment évolue son intensité si l'on décide de chauffer la cellule ? Justifier.

Exercice N° 17

En solution dans le CCl_4 à 298 K , le cyanoacétylène $\text{H-C}\equiv\text{C-C}\equiv\text{N}$ présente une bande intense à $3301,5\text{ cm}^{-1}$. Une solution à $3,4358 \cdot 10^{-3}\text{ molL}^{-1}$ dans une cellule de 1 cm montre une absorbance de $0,962$. Si on ajoute du THF à la concentration de $0,2809\text{ molL}^{-1}$, l'absorbance de cette bande diminue et prend la valeur de $0,760$. Il apparaît simultanément une seconde bande, plus large, à 3170 cm^{-1} dont l'intensité est stable dans le temps.

1) Identifier la nature de la bande située à $3301,5\text{ cm}^{-1}$.

2) Sachant que le THF n'absorbe pas entre 3350 et 3100 cm^{-1} , donner l'origine de la nouvelle bande.

3) Si on augmente la température, la bande à 3170 cm^{-1} diminue d'intensité, et inversement. Ceci caractérise un équilibre chimique. Ecrire cet équilibre et calculer la constante d'équilibre à 298 K .